

10 / 529758

30 MAR 2005

JP 03/12261

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月11日

出願番号
Application Number: 特願2002-359120
[ST. 10/C]: [JP 2002-359120]

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

PCT

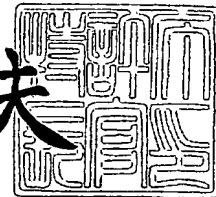
出願人
Applicant(s): 帝人株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3090333

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36467

【提出日】 平成14年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 9/14

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 櫻井 博志

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 伴 哲夫

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 平田 滋己

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 大森 智

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 佐脇 透

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物および樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部、炭素前駆体有機化合物（A）1～150重量部、および下記（1）～（2）式を同時に満足する重合体セグメント（E）と（F）との共重合体0.001～20重量部とからなる樹脂組成物。

【数1】

$$0.7 < \frac{\text{重合体セグメント（E）の表面張力}}{\text{炭素前駆体有機化合物（A）の表面張力}} < 1.3 \text{ ----- (1)}$$

$$0.7 < \frac{\text{重合体セグメント（F）の表面張力}}{\text{熱可塑性樹脂の表面張力}} < 1.3 \text{ ----- (2)}$$

【請求項2】 重合体セグメント（E）がポリスチレンまたはポリスチレンを含んだ共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 重合体セグメント（F）がポリエチレンまたはポリエチレンを含んだ共重合体であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項4】 重合体セグメント（E）および（F）の共重合体がグラフト共重合体またはブロック共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 炭素前駆体有機化合物（A）がピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 炭素前駆体有機化合物（A）がメソフェーズピッチ、ポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂のTGA測定による500℃での重量減少率が90%以上であり、かつガラス転移点が250℃以下であることを特徴とする請

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 熱可塑性樹脂がポリエチレンであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 炭素前駆体有機化合物 (A) の熱可塑性樹脂中への分散径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 10】 上記樹脂組成物を 300°C で 3 分保持したときの、炭素前駆体有機化合物 (A) の熱可塑性樹脂中への分散径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 11】 熱可塑性樹脂、炭素前駆体有機化合物 (A)、および重合体セグメント (E) と (F) との共重合体から樹脂組成物を製造する際、 100°C 以上 400°C 未満の温度で熔融混練することを特徴とする請求項 1 ～ 10 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 12】 熔融混練を酸素ガス含有量 10 % 未満の雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 11 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の樹脂組成物を、 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ で処理して炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体を製造する工程、②次いで、炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程、③次いで、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、④次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項 14】 炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体が繊維状であることを特徴とする請求項 13 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 15】 炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体がフィルム状であることを特徴とする請求項 13 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 16】 炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体を $100 \sim 400^\circ\text{C}$ で延伸することを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項17】 炭素繊維前駆体(B)を酸素および/または酸素ガスを含むガスと接触させる事により安定化された炭素繊維安定化前駆体(C)を得る事を特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項18】 熱可塑性樹脂100重量部、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物(A)1～150重量部、および2つの異なるまたは同一の重合体セグメントからなる共重合体0.001～20重量部との樹脂組成物から、樹脂組成物に含まれる炭素繊維前駆体(B)を安定化した後、熱可塑性樹脂を除去して炭素化もしくは黒鉛化することにより得られる繊維径0.001 μ m～5 μ mの炭素繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物および2つの異なるまたは同一の重合体セグメントの共重合体からなる樹脂組成物、およびその樹脂組成物から炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を得る方法に関する。具体的には、従来よりも繊維径分布の狭い繊維径0.001 μ m～5 μ mの炭素繊維を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維は高強度、高弾性率、高導電性、軽量等の優れた特性を有していることから、高性能複合材料のフィラーとして使用されている。その用途は、従来からの機械的強度向上を目的とした補強用フィラーに留まらず、炭素材料に備わった高導電性を生かし、電磁波シールド材、静電防止材用の導電性樹脂フィラーとして、あるいは樹脂への静電塗料のためのフィラーとしての用途が期待されている。また炭素材料としての化学的安定性、熱的安定性と微細構造との特徴を生かし、フラットディスプレイ等の電界電子放出材料としての用途も期待されている。

【0003】

のような、高性能複合材料用としての炭素繊維の製造法として、①気相法を用いた炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber；以下VGCFと略す）製造法、②樹脂組成物の熔融紡糸から製造する方法の2つが報告されている。

【0004】

気相法を用いた製造法としては、たとえばベンゼン等の有機化合物を原料とし、触媒としてフェロセン等の有機遷移金属化合物をキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基盤上に生成させる方法（例えば、特許文献1を参照。）、浮遊状態でVGCFを生成させる方法（例えば、特許文献2を参照。）、あるいは反応炉壁に成長させる方法（例えば、特許文献3を参照。）等が開示されている。しかし、これらの方法で得られる炭素繊維は分岐が多く、補強用フィラーとしては性能が非常に低いといった問題点があった。

【0005】

一方、樹脂組成物の熔融紡糸から炭素繊維を製造する方法としては、フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から極細炭素繊維を製造する方法（例えば、特許文献4を参照。）が報告されている。該方法の場合、分岐構造の少ない炭素繊維が得られるものの、フェノール樹脂は完全非晶であるため、配向を形成しにくく、且つ難黒鉛化性化合物であるため得られる極細炭素繊維の強度、弾性率の発現は期待できない等の問題があった。さらに、該方法の場合、樹脂組成物中のフェノール樹脂の分散粒子径分布が広いため、最終的に得られる炭素繊維の繊維径分布が広くなるなどの問題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開昭60-27700号公報 第2-3頁

【0007】

【特許文献2】

特開昭60-54998号公報 第1-2頁

【0008】

【特許文献3】

特許第2778434号公報 第1-2頁

【0009】

【特許文献4】

特開2001-73226号公報 第3-4頁

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分岐構造が少なくかつ高強度・高弾性率、かつ繊維径が0.001 μ m～5 μ mの炭素繊維を製造するための樹脂組成物、およびそれを用いた炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は熱可塑性樹脂100重量部、炭素前駆体有機化合物（A）1～150重量部、および下記（1）～（2）式

【0012】

【数2】

$$0.7 < \frac{\text{重合体セグメント（E）の表面張力}}{\text{炭素前駆体有機化合物（A）の表面張力}} < 1.3 \text{ ----- (1)}$$

$$0.7 < \frac{\text{重合体セグメント（F）の表面張力}}{\text{熱可塑性樹脂の表面張力}} < 1.3 \text{ ----- (2)}$$

【0013】

を同時に満足する重合体セグメント（E）と（F）との共重合体0.001～20重量部とからなる樹脂組成物である。

【0014】

また本発明は熱可塑性樹脂、炭素前駆体有機化合物（A）、および重合体セグメント（E）と（F）との共重合体から樹脂組成物を製造する際、100℃以上400℃未満の温度で熔融混練することを特徴とする樹脂組成物の製造方法である。

【0015】

また本発明は樹脂組成物を、 $-100 \sim -400^{\circ}\text{C}$ で処理して炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体を製造する工程、②次いで、炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程、③次いで、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、④次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化することを特徴とする炭素繊維の製造方法である。

【0016】

また本発明は、熱可塑性樹脂100重量部、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1~150重量部、および2つの異なるまたは同一の重合体セグメントからなる共重合体0.001~20重量部との樹脂組成物から、樹脂組成物に含まれる炭素繊維前駆体 (B) を安定化した後、熱可塑性樹脂を除去して炭素化もしくは黒鉛化することにより得られる繊維径 $0.001 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の炭素繊維である。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を(1)熱可塑性樹脂、(2)炭素前駆体有機化合物 (A)、(3)重合体セグメント (E) および (F) の共重合体、(4)樹脂組成物および樹脂組成物の製造、(5)樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法、(6)炭素繊維、の順に詳細に説明する。

【0018】

(熱可塑性樹脂)

本願発明で使用する熱可塑性樹脂としては、炭素繊維安定化前駆体 (C) 製造後容易に除去されうるという点から、TGA測定による空気下、 500°C での重量減少率が90%以上である熱可塑性樹脂が好ましく使用される。本発明に用いられる熱可塑性樹脂は炭素前駆体有機化合物 (A) と容易に熔融混練および熔融紡糸できるという点からガラス転移点が 250°C 以下である熱可塑性樹脂が好ましく使用される。また、本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、酸素、沃素等のガ

ガス透過性が高く、有機溶剤への溶解性の比較的高い熱可塑性樹脂である事が好ましい。ガス透過性は炭素繊維前駆体（B）中の炭素前駆体有機化合物（A）を安定化させるために重要なパラメーターであり、有機溶剤への溶解性は熱可塑性樹脂が容易に除去されうるという点から重要なパラメーターである。

【0019】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂として例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が好ましく使用しうる。これらの中でもガス透過性が高く、容易に熱分解しうるポリオレフィン系、特にポリエチレンがより好ましく使用しうる。本発明に係るポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル等の（メタ）アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

【0020】

（炭素前駆体有機化合物（A））

本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物（A）は1000℃以上の高温化で炭素化、黒鉛化しやすく、本発明の目的を満足させるものであれば特に限定されない。本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物（A）として具体的にはレーヨン（セルロース）、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ α -クロロアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類等が挙げられ、これらの中でピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミドが好ましく、ピッチがさらに好ましい。またピッチ

の中でも一般的に高強度、高弾性率の期待されるメソフェーズピッチが好ましい。

。なお、メソフェーズピッチとは熔融状態において光学的異方性相（液晶相）を形成しうる化合物を指す。メソフェーズピッチの原料としては石炭や石油の蒸留残渣を使用してもよく、有機化合物を使用しても良いが、安定化や炭素化もしくは黒鉛化のしやすさから、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料としたメソフェーズピッチが好ましい。上記炭素前駆体有機化合物（A）は熱可塑性樹脂100重量部に対し1～150重量部、好ましくは5～120重量部を使用しうる。炭素前駆体有機化合物（A）の使用量が150重量部以上であると所望の分散径を有する炭素繊維前駆体を得られず、1重量部以下であると目的とする極細炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。

【0021】

（重合体セグメント（E）および（F）との共重合体）

本発明の重合体セグメント（E）および（F）との共重合体は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）のブレンドにおける、いわゆる相溶化剤の役割を果たす。この2つの重合体セグメントからなる共重合体を用いずに熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）から樹脂組成物を作成した場合、熱可塑性樹脂中における炭素前駆体有機化合物（A）の分散粒子径分布は非常に広いものとなる。このため、最終的に得られる炭素繊維の繊維径分布も広いものになる。ところが、2つの重合体セグメントからなる共重合体を用いて熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）から樹脂組成物を作成すると、熱可塑性樹脂中における炭素前駆体有機化合物（A）の分散粒子径が小さくなりかつ粒子径分布も狭くなるため、最終的に得られる炭素繊維は従来よりも極細となり繊維径分布も狭くなることわかった。本発明の重合体セグメント（E）は下記式（1）を満足する必要がある。

【0022】

【数3】

$$0.7 < \frac{\text{重合体セグメント（E）の表面張力}}{\text{炭素前駆体有機化合物（A）の表面張力}} < 1.3 \text{ ----- (1)}$$

【0 0 2 3】

上記式 (1) は重合体セグメント (E) の表面張力に対する炭素前駆体有機化合物 (A) の表面張力の比を表している。つまり、重合体セグメント (E) と炭素前駆体有機化合物 (A) の界面エネルギーのパラメーターを示す。この比が 0.7 より小さくても 1.3 より大きくても、重合体セグメント (E) と炭素前駆体有機化合物 (A) の界面張力が高くなり 2 相間の界面接着性は良好とならない。重合体セグメント (E) の表面張力に対する炭素前駆体有機化合物 (A) の表面張力の比のより好ましい範囲は 0.75 ~ 1.25、さらには 0.8 ~ 1.2 である。重合体セグメント (E) は上記 (1) 式を満たすものであれば特に限定されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー等が好ましく使用しうる。また、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルブチレンースチレン共重合体のような共重合体を用いても良い。これらの中でも特にポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体が好ましい。

【0 0 2 4】

本発明の重合体セグメント (F) は下記式 (2) を満足する必要がある。

【0 0 2 5】

【数 4】

$$0.7 < \frac{\text{重合体セグメント (F) の表面張力}}{\text{熱可塑性樹脂の表面張力}} < 1.3 \text{ ----- (2)}$$

【0 0 2 6】

上記式 (2) は重合体セグメント (F) の表面張力に対する熱可塑性樹脂の表面張力の比を表している。つまり、重合体セグメント (F) と熱可塑性樹脂の界面エネルギーのパラメーターを示す。この比が 0.7 より小さくても 1.3 より大きくても、重合体セグメント (F) と熱可塑性樹脂の界面張力が高くなり 2 相間の界面接着性は良好とならない。重合体セグメント (F) の表面張力に対する熱可塑性樹脂の表面張力の比のより好ましい範囲は 0.75 ~ 1.25、さらには

0.8～1.2%である。重合体セグメント (F) は上記 (2) 式を満たすものであれば特に限定されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー等が好ましく使用しうる。また、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルブチレンースチレン共重合体のような共重合体を用いても良い。なお、重合体セグメント (E) と重合体セグメント (F) は同一であっても、異なっても良い。これらの中でも特にポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。

【0027】

重合体セグメント (E) および (F) の共重合体はグラフト共重合体、ブロック共重合体であることが好ましい。重合体セグメント (E) および (F) の共重合組成比は、重合体セグメント (E) が10～90wt%、重合体セグメント (F) が90～10wt%の範囲のものが好ましく使用される。このような2つの異なる重合体セグメントの共重合体として、例えばポリエチレンとポリスチレンの共重合体、ポリプロピレンとポリスチレンの共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体とポリスチレンの共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体とポリスチレンの共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体とポリスチレンの共重合体、ポリエチレンとポリメチルメタクリレートとの共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体とポリメチルメタクリレートの共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体とポリメチルメタクリレートの共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体とポリメチルメタクリレートの共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体とポリエチレンの共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体とポリプロピレンとの共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体とエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体との共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体とエチレンーエチルアクリレート共重合体との共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体とエチレンー酢酸ビニル共重合体との共重合体などを例示することができる。

【0028】

(樹脂組成物の製造)

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）および重合体セグメントの共重合体から製造される。炭素前駆体有機化合物（A）の使用量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 1～150 重量部、好ましくは 5～120 重量部である。炭素前駆体有機化合物（A）の使用量が 150 重量部以上であると所望の分散径を有する炭素繊維前駆体（B）が得られず、1 重量部以下であると目的とする極細炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。重合体セグメント（E）および（F）の共重合体の使用量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.001～20 重量部、好ましくは 0.001～10 重量部である。重合体セグメント（E）および（F）の共重合体の使用量が 0.001 重量部未満であると、熱可塑性樹脂中での炭素前駆体有機化合物（A）の分散粒子分布が広くなり、結果として得られる炭素繊維の繊維径が広分布となり好ましくない。一方、20 重量部を越えると、炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程において、重合体セグメント（E）および（F）の共重合体が非晶性炭素などの不純物として残ってしまい、得られる炭素繊維の純度を下げ好ましくない。

【0029】

熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）と重合体セグメント（E）および（F）の共重合体とから樹脂組成物を製造する方法は、熔融状態における混練が好ましい。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）および重合体セグメント（E）および（F）の共重合体の熔融混練は公知のものを必要に応じて用いる事ができ、例えば一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記炭素前駆体有機化合物（A）を熱可塑性樹脂に良好にミクロ分散させるという目的から、同方向二軸押出機が好ましく使用される。熔融混練温度としては 100℃～400℃である。熔融混練温度が 100℃未満の場合、炭素前駆体有機化合物（A）が熔融状態にならず、熱可塑性樹脂とのミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、400℃を超える場合、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）および重合体セグメント（E）および（F）の共重合体の分解が進行するためいずれも好ましくない。熔融混練温度のより好ましい範囲は 150℃～350℃である。また、熔融混練の時間とし

ては0.5～2.0分、好ましくは1～1.5分である。熔融混練の時間が0.5分未満の場合、炭素前駆体有機化合物(A)のマイクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、2.0分を超える場合、極細炭素繊維の生産性が著しく低下し好ましくない。本発明では、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)および重合体セグメントの共重合体から熔融混練により樹脂組成物を製造する際に、酸素ガス含有量10%未満の雰囲気下で熔融混練することが必要である。本発明で使用する炭素前駆体有機化合物(A)は酸素と反応することで熔融混練時に変性不融化してしまい、熱可塑性樹脂中へのマイクロ分散を阻害することがある。このため、不活性ガスを流通させながら熔融混練を行い、できるだけ酸素ガス含有量を低下させることが好ましい。より好ましい熔融混練時の酸素ガス含有量は5%未満、さらには1%未満である。

【0030】

上記の方法で得た樹脂組成物は、炭素前駆体有機化合物(A)の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50 μ mである必要がある。樹脂組成物中で炭素前駆体有機化合物(A)は島相を形成し、球状あるいは楕円状となる。ここで言う、分散径とは樹脂組成物中で炭素前駆体有機化合物(A)の球形の直径または楕円体の長軸径を意味する。

【0031】

炭素前駆体有機化合物(A)の熱可塑性樹脂(I)中への分散径が0.01～50 μ mであることが好ましい。この範囲を逸脱すると、高性能複合材料用としての炭素繊維フィラーを製造することが困難となることがある。炭素前駆体有機化合物(A)の分散径のより好ましい範囲は0.01～30 μ mである。また、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)からなる樹脂組成物を、300℃で3分保持した後、炭素前駆体有機化合物(A)の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50 μ mであることが好ましい。一般に、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)の熔融混練で得た樹脂組成物を、熔融状態で保持しておく時間と共に炭素前駆体有機化合物(A)が凝集する。炭素前駆体有機化合物(A)の凝集により、分散径が50 μ mを超えると、高性能複合材料用としての炭素繊維フィラーを製造することが困難となることがある。炭素前駆体有機化合物(A)

特許 2003-359120 ページ 8/11
の凝集速度の程度は、使用する熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）の種類により変動するが、より好ましくは300℃で5分、さらに好ましくは300℃で10分以上0.01～50 μmの分散径を維持していることが好ましい。

【0032】

（樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法）

本発明のもう一つの目的は、上述樹脂組成物から炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維の製造方法を提供することにある。本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂100重量部と炭素前駆体有機化合物（A）1～150重量部および重合体セグメントの共重合体0.001～20重量部との樹脂組成物から、①せん断または伸長を付与して、炭素繊維前駆体（B）からなるフィルム状または繊維状の成型体を製造する工程、②次いで、炭素繊維前駆体（B）に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体（C）を製造する工程、③次いで、炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、④次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程により製造される。各工程について、以下に詳細に説明する。

【0033】

＜樹脂組成物から炭素繊維前駆体（B）からなる成型体を製造する工程＞

本発明では、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）および重合体セグメントの共重合体の熔融混練で得た樹脂組成物を処理して炭素繊維前駆体（B）からなる成型体を製造する。炭素繊維前駆体（B）からなる成型体としては、特に形状を問わないがハンドリングの観点から繊維状あるいはフィルム状であることが好ましい。

【0034】

炭素繊維前駆体（B）からなる繊維状成型体の製造方法としては、熔融混練で得た樹脂組成物を紡糸口金より熔融紡糸することにより、炭素繊維前駆体（B）を含有した複合繊維を得る方法などを例示することができる。熔融紡糸する際の紡糸温度としては150℃～400℃、好ましくは180℃～350℃である。紡糸引取り速度としては10m/分～2000m/分である事が好ましい。上記

範囲を逸脱すると所望の炭素繊維前駆体 (B) からなる繊維状成型体が得られな

いため好ましくない。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) と重合体セグメントの共重合体から得られた樹脂組成物を溶融混練し、その後紡糸口金より溶融紡糸する際、溶融混練した後溶融状態のままで配管内を送液し紡糸口金より溶融紡糸する事が好ましく、溶融混練から紡糸口金吐出までの移送時間は 10 分以内である事が好ましい。

【0035】

炭素繊維前駆体 (B) からなるフィルム状成型体の製造方法としては、例えば 2 枚の板に樹脂組成物を挟んでおき、片方の板を回転させることでせん断が付与されたフィルムを作成する方法、圧縮プレス機により樹脂組成物に急激に応力を加えてせん断が付与されたフィルムを作成する方法、回転ローラーによりせん断が付与されたフィルムを作成する方法などを例示することができる。

【0036】

また、溶融状態または軟化状態にある繊維状またはフィルム状の成型体を延伸することで、炭素前駆体有機化合物 (A) が伸長された炭素繊維前駆体 (B) を含有する成型体を製造しても良い。これらの処理は、150℃～400℃、より好ましくは 180℃～350℃で実施するのが好ましい。

【0037】

＜炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程＞

本発明の第二の工程では、炭素繊維前駆体 (B) 中に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化処理した炭素繊維安定化前駆体 (C) を得る。炭素前駆体有機化合物 (A) の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された極細炭素繊維を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、炭素前駆体有機化合物 (A) が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知の方法で行う事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および炭素前駆体有機化合物 (A) への吸着性の点から、また炭素前駆体有機化合物 (A

を低温で速やかに不融化せしめるといふ点から酸素および/または酸素ガスを含む混合ガスである事が好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、温度 5 0 ~ 2 5 0 °C、好ましくは 8 0 ~ 2 2 0 °C で、5 時間以下、好ましくは 2 時間以下で所望のガス雰囲気中で処理する事が好ましい。また上記不融化により炭素繊維前駆体 (B) 中に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が 4 0 0 °C 以上となる事が好ましく、5 0 0 °C 以上である事がさらに好ましい。

【0038】

＜炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程＞

本発明の第三の工程は炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を熱分解もしくは溶媒により溶解除去するものであり、具体的には炭素繊維安定化前駆体 (C) 中に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、安定化された炭素繊維安定化前駆体 (C) のみを分離するものである。熱可塑性樹脂の除去は熱分解もしくは溶媒による溶解により達成され、いずれの方法を取るかは使用する熱可塑性樹脂により決まる。熱分解の条件としては使用される熱可塑性樹脂によって異なるが、酸素を含むガス雰囲気中で 4 0 0 °C 以上、このましくは 5 0 0 °C 以上で処理する事が好ましい。また溶媒溶解の条件としても使用される熱可塑性樹脂によって異なり、より溶解性の高い溶媒を使用する事が好ましい。例えばポリカーボネートにおいては塩化メチレンやテトラヒドロフランであり、ポリエチレンにおいてはデカリンやトルエンである。

【0039】

＜熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程＞

本発明の第四の工程は安定化処理された炭素繊維安定化前駆体 (C) を不活性ガス雰囲気中で炭素化もしくは黒鉛化し極細炭素繊維を製造するものである。本発明において安定化された炭素繊維安定化前駆体 (C) は不活性ガス雰囲気下での高温処理により炭素化もしくは黒鉛化し、所望の極細炭素繊維を得る事ができる。得られる極細炭素繊維の繊維径としては 0. 0 0 1 μm ~ 5 μm であり、0. 0 0 1 μm ~ 1 μm である事が好ましい。安定化された炭素繊維安定化前駆体

(C) の炭素化もしくは黒鉛化は公知の方法で行うことができる。使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等があげられ、温度は 500°C ～ 3000°C 、好ましくは 800°C ～ 2600°C である。

【0040】

上記の方法を実施することで、分岐構造が少なくかつ高強度・高弾性率の炭素繊維を製造することができる。

【0041】

(炭素繊維)

本方法により繊維径 $0.001\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の炭素繊維が得られる。フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から得られる極細炭素繊維は、フェノール樹脂が非晶性であるため、得られる極細炭素繊維も非晶となり強度、弾性率ともにいづれも低いものであった。ところが、本方法で得られる炭素繊維は、繊維軸方向に分子鎖が極度に配向しており、フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から得られる極細炭素繊維に比べ高強度、高弾性率となる。また、気相法で得られる炭素繊維に比べ分岐構造が少ないため、従来よりも少量の添加でポリマー等の補強を行うことができる。

【0042】

また、本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂、炭素前駆体有機化合物(A)、重合体セグメント(E)と(F)との共重合体からなる樹脂組成物から製造される。この樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)からなる樹脂組成物に比べ、熱可塑性樹脂中における炭素前駆体有機化合物(A)の粒子径分布を非常に狭くするといった特徴を有する。このため、最終的に得られる炭素繊維は従来では得られない非常に繊維径分布の狭いものとなる。

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)と重合体セグメントの共重合体からなる分散性が良好な樹脂組成物から、分岐構造が少ない高強度・高弾性率、かつ繊維径分布の狭い炭素繊維を効率的かつ安価に製造することができる。

【0044】

【実施例】

以下に本発明の実施例を述べる。尚、以下に記載される内容により本発明が限定されるものではない。

【0045】

熱可塑性樹脂中の炭素前駆体有機化合物（A）の分散粒子径および炭素繊維前駆体（B）を含有する繊維状成型体の繊維径は、走査型電子顕微鏡S-2400（日立製作所）にて測定した。得られた炭素繊維の強度、弾性率はテンシロンRTC-1225A（A&D／オリエンテック）にて測定を実施した。また、重合体セグメント（E）、重合体セグメント（F）、炭素前駆体有機化合物（A）および熱可塑性樹脂の表面張力は、JIS K6768に規定されている“プラスチックフィルム及びシート—ぬれ張力試験方法”に使用する試薬を用い評価した。

【0046】

【実施例1】

熱可塑性樹脂として高密度ポリエチレン（住友化学社製）100重量部と炭素前駆体有機化合物（A）としてメソフェーズピッチAR-HP（三菱ガス化学社製）11.1部、およびモディパーA1100（日本油脂製：低密度ポリエチレン70wt%とポリスチレン30wt%のグラフト共重合体）0.56部を二軸押出機（日本製鋼所TEX-30、L/D=42、バレル温度290℃、窒素気流下）で熔融混練して樹脂組成物を作成した。炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径は0.05～2μmであった。（図1参照）なお、走査型電子顕微鏡でAR-HPの粒子径分布を評価したところ、1μm未満の粒子径が90%以上を占めた。（図2参照）また、樹脂組成物を300℃で10分保持したが、炭素前駆体有機化合物（A）の凝集は認められず、分散径は0.05～2μmであった。なお、高密度ポリエチレン（住友化学社製）、低密度ポリエチレン（住友化学社製）、メソフェーズピッチ、およびポリスチレンの表面張力はそれぞれ、31、31、22、24mN/mであり、（重合体セグメント（E）の表面張力／炭素前駆体有機化合物（A）の表面張力）値は1.1、（重合体セ

特許2003-3090333
【0047】
グマロン（PE）の表面張力／熱可塑性樹脂の表面張力）値は1.0であった。

【0047】

上記樹脂組成物を300℃で紡糸口金より紡糸し、炭素繊維前駆体（B）からなる複合繊維を作成した。この複合繊維の繊維径は20μmであり、断面におけるAR-HPの分散径はすべて2μm以下であった。次に、炭素繊維前駆体（B）からなる複合繊維100重量部とヨウ素5重量部を耐圧ガラス容器に入れ150℃で5時間保持して炭素繊維安定化前駆体（C）を含有した複合繊維を得た。炭素繊維安定化前駆体（C）を含有した複合繊維を徐々に500℃まで昇温し、高密度ポリエチレンの除去を行った。その後窒素雰囲気中で1500℃まで昇温、30分保持し、AR-HPの炭素化を行った。得られた極細炭素繊維の繊維径は0.01μm～2μmの範囲にあり、分岐構造はほとんど認められなかった。繊維径1μmの極細炭素繊維について強度、弾性率を測定したところ、引っ張り強度は2500MPa、引っ張り弾性率は300GPaであった。

【0048】

[比較例1]

熱可塑性樹脂として高密度ポリエチレン（住友化学社製）100重量部と炭素前駆体有機化合物（A）としてメソフェーズピッチAR-HP（三菱ガス化学社製）11.1部を二軸押出機（日本製鋼所TEX-30、L/D=42、バレル温度290℃、窒素気流下）で熔融混練して樹脂組成物を作成した。炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径は0.1～10μmであった。（図3参照）なお、走査型電子顕微鏡でAR-HPの粒子径分布を評価したところ、1μm未満の粒子径が40％程度であった。（図4参照）また、樹脂組成物を300℃で10分保持したが、炭素前駆体有機化合物（A）の凝集は認められず、分散径は0.1～10μmであった。上記樹脂組成物を300℃で紡糸口金より紡糸し、炭素繊維前駆体（B）からなる複合繊維を作成した。この複合繊維の繊維径は20μmであり、断面におけるAR-HPの分散径はすべて10μm以下であった。次に、炭素繊維前駆体（B）からなる複合繊維100重量部とヨウ素5重量部を耐圧ガラス容器に入れ150℃で5時間保持して炭素繊維安定化前駆体（C）を含有した複合繊維を得た。炭素繊維安定化前駆体（C）を含有した

複合繊維を徐々に500℃まで昇温し、高密度ポリエチレンの除去を行った。そ

の後窒素雰囲気中で1500℃まで昇温、30分保持し、AR-HPの炭素化を行った。得られた極細炭素繊維の繊維径は0.01 μm ~5 μm の範囲にあり、分岐構造はほとんど認められなかった。繊維径1 μm の極細炭素繊維について強度、弾性率を測定したところ、引っ張り強度は2500MPa、引っ張り弾性率は300GPaであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は実施例1の樹脂組成物（PE／ピッチ／モディパーA1100）のSEM写真である。（10000倍）

【図2】

図2は実施例1の樹脂組成物（PE／ピッチ／モディパーA1100）のピッチ分散粒子径の分布である。

【図3】

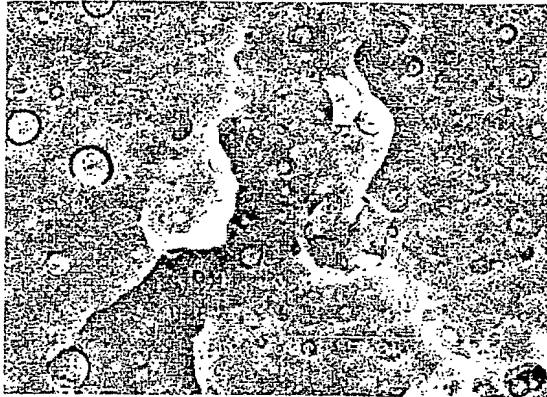
図3は比較例1の樹脂組成物（PE／ピッチ）のSEM写真である。（5000倍）

【図4】

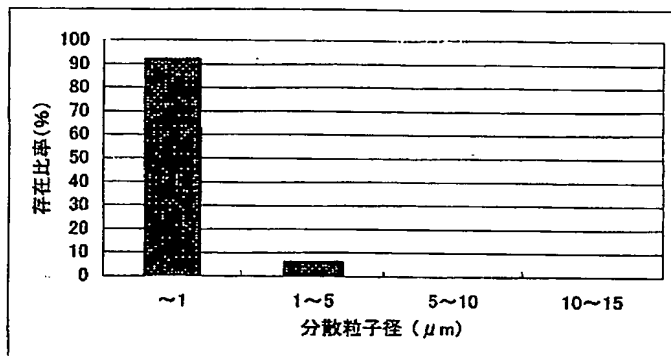
図4は比較例1の樹脂組成物（PE／ピッチ）のピッチ分散粒子径の分布である。

【書類名】 図面

【図 1】



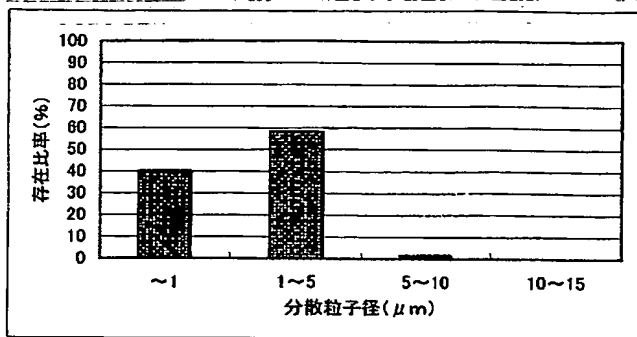
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 繊維径分布の狭い繊維径 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の炭素繊維を製造する方法、および炭素繊維の製造に好適な樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部、炭素前駆体有機化合物(A)1～150重量部、および熱可塑性樹脂に対する表面張力、炭素前駆体有機化合物(A)に対する表面張力について特定範囲を同時に満足する重合体セグメント(E)と(F)との共重合体 $0.001\sim 20$ 重量部とからなる樹脂組成物。樹脂組成物を処理して炭素繊維前駆体(B)からなる成型体を製造し、炭素繊維前駆体(B)に含まれる炭素前駆体有機化合物(A)を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体(C)を製造し、炭素繊維安定化前駆体(C)に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、次いで熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体(D)を炭素化もしくは黒鉛化することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【選択図】

なし

特願 2,002,359,1210

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏名

帝人株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.